

УДК 536.6:669.45

Энтальпия и теплоемкость жидких сплавов $\text{Na}_{15}\text{Pb}_4$ и $\text{Na}_{50}\text{Pb}_{50}$ *

А.Р. Хайруллин, С.В. Станкус

Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск

E-mail: rainjke95@yandex.ru

На массивном изопериболическом калориметре смешения измерен инкремент энтальпии и определена теплоемкость сплавов $\text{Na}_{15}\text{Pb}_4$ и $\text{Na}_{50}\text{Pb}_{50}$ в интервале температур 430–1075 К, включающем твердое и жидкое состояния. Установлено, что значения теплоемкости расплавов существенно превышают расчеты этой величины по законам для идеального раствора и это отличие уменьшается с ростом температуры. Полученные результаты подтверждают существующие представления об образовании в расплавах систем щелочных металлов со свинцом различных комплексов с частично ионным характером межатомного взаимодействия.

Ключевые слова: калориметрия смешения, сплавы натрий-свинец, энтальпия, теплоемкость, твердое и жидкое состояния.

Жидкие сплавы щелочных металлов со свинцом обладают рядом уникальных особенностей, связанных со значительной разницей в электроотрицательности компонентов. Так, например, на концентрационной зависимости электросопротивления жидкой системы Cs-Pb наблюдается острый максимум в районе 50 ат. % Pb [1], а температурный коэффициент электросопротивления имеет минимум при данной концентрации. Жидкая система Na-Pb демонстрирует схожее поведение, но положение экстремумов сдвигается в область составов, близких к 20 ат. % Pb [2]. Аномальные концентрационные зависимости наблюдаются и у термических свойств данных жидких систем [3, 4]. Ряд авторов предполагает, что такое поведение свойств связано с образованием в структуре расплавов A-Pb (A — щелочной металл) ионных комплексов различных конфигураций [5, 6]. Считается, что в жидких сплавах тяжелых щелочных металлов со свинцом формируются полианионные комплексы вида A_4Pb_4 , а в расплавах литий–свинец и натрий–свинец преобладают комплексы вида A_4Pb [7].

Основная цель работы заключается в получении достоверных экспериментальных данных по калорическим свойствам жидких сплавов $\text{Na}_{15}\text{Pb}_4$ и $\text{Na}_{50}\text{Pb}_{50}$ и установление характера изменения теплоемкости расплавов с температурой. Выбор составов

* Исследования выполнены в рамках государственного задания ИТ СО РАН (проект № 121031800219-2).

обусловлен тем, что именно вблизи этих концентраций аномалии в поведении структурно-чувствительных свойств расплавов щелочных металлов со свинцом проявляются наиболее ярко [1–5]. Результаты экспериментов позволят заполнить пробел в информации по калорическим свойствам системы натрий–свинец и таким образом внесут вклад в базу данных, которая необходима для разработки и апробации теории жидких ионно-металлических систем.

Измерения энтальпии сплавов проводились на массивном калориметре смешения с изотермической оболочкой. Его подробное описание, а также методика измерений приведены в работе [8]. Апробация экспериментальной установки и методики проводилась в экспериментах с лейкосапфиром (Al_2O_3), для которого имеются эталонные данные по энтальпии [9]. Отклонение полученных в работе [8] результатов измерения энтальпии лейкосапфира от данных [9] в интервале температур от 575 до 1275 К не превышает 0,05 %.

Для приготовления сплавов использовались свинец марки С0 чистотой 99,992 масс. % и натрий чистотой 99,9 масс. %. Все процедуры по приготовлению образцов проводились в перчаточном боксе в атмосфере аргона. Концентрация сплавов определялась весовым методом. Образец помещался в ампулу из нержавеющей стали, после чего к ампуле электродуговой сваркой герметично приваривалась крышка. Фактическое содержание свинца в сплавах $\text{Na}_{15}\text{Pb}_4$ и $\text{Na}_{50}\text{Pb}_{50}$ составило $21,053 \pm 0,005$ ат. % и $49,99 \pm 0,01$ ат. % соответственно. Массы образцов равнялись 25,706 г и 50,462 г, а молекулярные массы — 61,771 г/моль и 115,093 г/моль.

Перед началом экспериментов по измерению энтальпии оба сплава исследовались методом термического анализа (ТА). Для этого образцы охлаждались с постоянной скоростью (1 К/мин) непосредственно в печи калориметра в интервале температур 1075–430 К, включающем твердое и жидкое состояния. При переохлаждении образца за температуру фазового перехода принималась максимальная температура, которую показывала термопара по завершении процесса рекалесценции. Для повышения точности измерения термопара (тип S) поверялась по точкам затвердевания чистых олова, свинца, алюминия и меди в печи калориметра в режиме, аналогичном для ТА сплавов.

У сплава $\text{Na}_{50}\text{Pb}_{50}$ был обнаружен один тепловой эффект, соответствующий кристаллизации расплава. Измеренная температура ликвидуса определялась достаточно точно, однако наблюдалась ее зависимость от величины переохлаждения, которая составляла 15–23 К. Исходя из предположения, что термопара не нагревалась до истинной температуры ликвидуса (за счет теплоотвода), была проведена аппроксимация полученной зависимости и ее экстраполяция к нулевому переохлаждению. Определенное таким образом значение температуры ликвидуса $T_L = 644,5 \pm 1,5$ К совпало с данными работ [4] ($T_L = 644,6$ К) и [5] ($T_L = 643 \pm 2$ К) в пределах оцениваемых погрешностей.

У сплава $\text{Na}_{15}\text{Pb}_4$ было обнаружено два тепловых эффекта. По результатам трех опытов средние значения температур ликвидуса T_L и второго фазового перехода T_1 составили:

$$T_L = 644,5 \pm 1,5 \text{ К}, \quad (1)$$

$$T_1 = 640,2 \pm 1,5 \text{ К}.$$

Оба эффекта сопровождалась переохлаждением на величины до 13 К. Следует отметить, что фазовая диаграмма в области концентраций состава $\text{Na}_{15}\text{Pb}_4$ нуждается в уточнении [10]. Так, кроме соединения $\text{Na}_{15}\text{Pb}_4$, в исследовании [11] было показано существование соединения Na_4Pb , соответствующего составу $\text{Na}_{16}\text{Pb}_4$, которое реагирует с жидким натрием с образованием соединения Na_5Pb . Измеренная нами величина T_L на 2,5 К

меньше температуры плавления сплава состава $\text{Na}_{16}\text{Pb}_4$, полученной в работе [11], но совпадает с последней в пределах суммарных погрешностей (даже без учета недогрева термопары в процессе рекалесценции). Наличие переохлаждений для обоих тепловых эффектов позволяет предположить, что температура (1) относится к кристаллизации в метастабильную $\text{Na}_{16}\text{Pb}_4$ -фазу, которая при дальнейшем охлаждении, взаимодействуя с жидким натрием, переходит в равновесную $\text{Na}_{15}\text{Pb}_4$ -фазу. Недогрев до справочной величины $T_L = 659 \text{ K}$ [10] соединения $\text{Na}_{15}\text{Pb}_4$ объясняется значительно более низкой температурой начала второго фазового перехода.

Экспериментальные значения массового инкремента энтальпии исследуемых расплавов h_{298} представлены в табл. 1 и 2. Приведение результатов измерений инкремента энтальпии к стандартной температуре $298,15 \text{ K}$ проводилось посредством итерационной процедуры, разработанной и описанной в работе [12]. В таблицах также представлены результаты измерений энтальпии твердых сплавов при температурах от 430 до $550 - 580 \text{ K}$. Эти данные были необходимы для проведения итерационной процедуры.

При измерении энтальпии в жидком состоянии образец перед каждым сбросом выдерживался 60 минут при температуре 800°C для достижения гомогенного состояния. Вид аппроксимирующей зависимости для энтальпии выбирался исходя из поведения экспериментальной теплоемкости (полученной путем численного дифференцирования экспериментальных данных по энтальпии [13]). Для молярного инкремента энтальпии H_{298} жидкого сплава $\text{Na}_{15}\text{Pb}_4$ в интервале температур $644,5 - 1075 \text{ K}$ была получена следующая температурная зависимость:

$$H_{298}(T) = 2,224T + 0,010387T^2 - 1,21365 \cdot 10^7/T + 30017,2, \text{ Дж/моль},$$

Таблица 1
Результаты измерений массового инкремента
энтальпии сплава $\text{Na}_{50}\text{Pb}_{50}$

$T, \text{ K}$	$h_{298}, \text{ Дж/г}$	$T, \text{ K}$	$h_{298}, \text{ Дж/г}$
431,1	30,51	678,6	172,3
450,8	35,09	728,1	187,9
470,6	39,70	777,7	202,9
490,3	44,38	827,1	217,9
510,2	49,10	876,6	232,9
529,9	53,80	926,3	247,4
530,0	53,82	976,1	262,4
549,7	58,55	1025,9	277,1
653,8	164,4	1075,9	290,8

Таблица 2
Результаты измерений массового инкремента
энтальпии сплава $\text{Na}_{15}\text{Pb}_4$

$T, \text{ K}$	$h_{298}, \text{ Дж/г}$	$T, \text{ K}$	$h_{298}, \text{ Дж/г}$
431,0	58,44	727,9	331,2
450,8	67,44	777,7	363,0
470,6	76,53	827,2	393,5
490,4	85,84	876,9	422,7
510,2	95,21	926,4	451,5
529,8	104,5	976,1	480,1
579,6	129,0	1026,1	508,3
678,7	298,4	1075,9	536,8

Примечание: $h_{298} = h(T) - h(298 \text{ K})$.

здесь T — в Кельвинах. Среднее отклонение экспериментальных точек от аппроксимирующей зависимости составило 0,02 % (или 5,3 Дж/моль).

Данные по энтальпии расплава $\text{Na}_{50}\text{Pb}_{50}$ в аналогичном температурном интервале аппроксимировались полиномом второй степени:

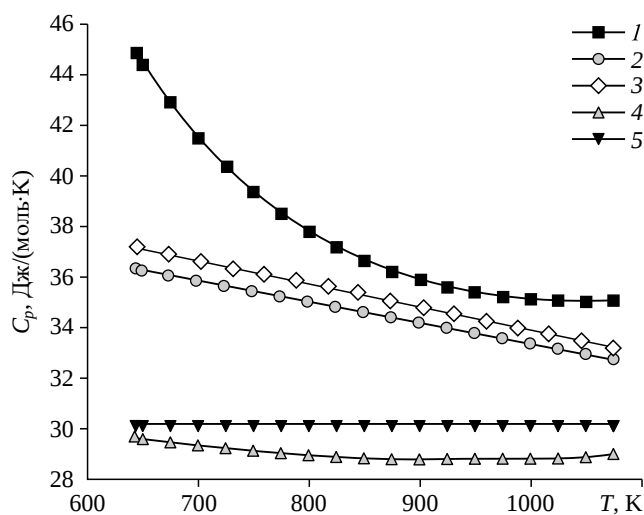
$$H_{298}(t) = 18594,5 + 36,36t - 0,0042t^2, \text{ Дж/моль},$$

где $t = T - 644,5$ К. Среднее отклонение экспериментальных точек от аппроксимирующей зависимости составило 0,05 % или 16,5 Дж/моль. Молярная теплоемкость C_p расплавов находилась путем дифференцирования сглаженных температурных зависимостей энтальпии.

До настоящего времени в системе натрий – свинец проводились измерения калорических свойств только для сплава $\text{Na}_{50}\text{Pb}_{50}$ [5]. В работе [5] в твердом состоянии были получены всего три экспериментальные точки, причем в непосредственной близости от температуры плавления. По этой причине сопоставление наших результатов и данных [5] для твердого сплава не проводилось. Значения энтальпии расплава из [5] в исследованном интервале лежат выше рекомендуемой нами температурной зависимости $H_{298}(T)$ не более чем на 1 %. Максимальное расхождение значений теплоемкости наблюдается вблизи температуры ликвидуса и составляет 2,2 %. Такое отличие данных не превышает суммарных погрешностей измерений.

С использованием данных по теплоемкости жидкого натрия [14] и свинца [15] было проведено сравнение экспериментальной теплоемкости расплавов $\text{Na}_{50}\text{Pb}_{50}$ и $\text{Na}_{15}\text{Pb}_4$ со значениями C_p , рассчитанными по правилу аддитивности для идеального раствора. Максимальное отклонение от аддитивных значений для жидкого сплава $\text{Na}_{50}\text{Pb}_{50}$ составляет 22,2 %, а для $\text{Na}_{15}\text{Pb}_4$ – 51 %.

На рисунке видно, что теплоемкость расплава $\text{Na}_{15}\text{Pb}_4$ существенно превышает теплоемкость расплава $\text{Na}_{50}\text{Pb}_{50}$. Отклонение теплоемкости от аддитивного значения для жидкого сплава $\text{Na}_{15}\text{Pb}_4$ и ее падение с ростом температуры также более значительные. Схожее



Температурные зависимости теплоемкости жидких сплавов $\text{Na}_{15}\text{Pb}_4$ и $\text{Na}_{50}\text{Pb}_{50}$, а также расплавов натрия и свинца.

Данные настоящей работы для $\text{Na}_{15}\text{Pb}_4$ (1) и $\text{Na}_{50}\text{Pb}_{50}$ (2),
работы [5] — для $\text{Na}_{50}\text{Pb}_{50}$ (3)
и работ [14], [15] соответственно для Na (4) и Pb (5).

с $\text{Na}_{15}\text{Pb}_4$ поведение демонстрируют теплоемкости жидких эквиатомных сплавов систем K-Pb, Rb-Pb, Cs-Pb [5]. Все эти факты согласуются с существующими в литературе представлениями, согласно которым в структуре расплавов Na-Pb наиболее предпочтительно формирование комплексов вида Na_4Pb , а не Na_4Pb_4 , в отличие от сплавов свинца с тяжелыми щелочными металлами [6, 7]. Диссоциация таких комплексов с ростом температуры и объясняет уменьшение отклонения экспериментальной теплоемкости от значений, рассчитанных по правилу аддитивности.

Список литературы

1. Meijer J.A., Vinke G.J.B., van der Lugt W. Resistivity of liquid Rb–Pb and Cs–Pb alloys // J. Phys. F: Met. Phys. 1986. Vol. 16, No. 7. P. 845–851.
2. Calaway W.F., Saboungi M.L. Electrical resistivity of the Na-Pb system: measurements and interpretation // J. Phys. F: Met. Phys. 1983. Vol. 13, No 6. P. 1213–1223.
3. Khairulin R.A., Abdullaev R.N., Stankus S.V. Volumetric properties of the liquid Cs–Pb system // Phys. Chem. Liq. 2021. Vol. 59, No. 1. P. 162–168.
4. Khairulin R.A., Stankus S.V., Abdullaev R.N. Density, thermal expansion and binary diffusion coefficients of sodium-lead melts // High Temp. — High Pressures. 2013. Vol. 42, No 6. P. 493–507.
5. Saboungi M.L. et al. Heat capacity of some liquid Zintl compounds: Equiatomic alkali–lead alloys // J. Chem. Phys. 1988. Vol. 89, No. 9. P. 5869–5875.
6. Гантмахер В.Ф. Химическая локализация // Успехи физ. наук. 2002. Т. 172, № 11. С. 1283–1293.
7. Geertsma W., Dijkstra J., van der Lugt W. Electronic structure and charge-transfer-induced cluster formation in alkali–group-IV alloys // J. Phys. F: Met. Phys. Vol. 14, No. 8. P. 1833–1845.
8. Станкус С.В., Савченко И.В., Яцук О.С. Высокотемпературный калориметр смешения для исследования веществ и материалов в твердом и жидком состояниях // Приборы и техника эксперимента. 2017. № 4. С. 150–156.
9. Ditmars D.A., Douglas T.B. Measurement of the relative enthalpy of pure $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (NBS heat capacity and enthalpy standard reference material No. 720) from 273 to 1173 K // J. Res. Natl. Bur. Stand., Sect. A 1971. Vol. 75A, No. 5. P. 401–420.
10. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник. В 3 т.: Т. 3. Кн. 1 / Под общ. ред. Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение, 2001. 872 с.
11. Lamprecht G.J., Dicks L., Crowther P. Solubility of metals in liquid sodium. II. The system sodium–lead // J. Phys. Chem. 1968. Vol. 72, No. 5. P. 1439–1441.
12. Станкус С.В., Савченко И.В., Яцук О.С., Расчектаева Е.П. Термохимические свойства «металлической соли» $\text{Rb}_{73}\text{Bi}_{27}$ в твердом и жидком состояниях // Журн. физ. химии. 2018. Т. 92, № 9. С. 1379–1383.
13. Станкус С.В., Савченко И.В., Яцук О.С. Калорические свойства жидкого висмута // Теплофизика высоких температур. 2018. Т. 56, № 1. С. 30–34.
14. Глушко В.П., Гурвич Л.В. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание: В 4-х т. 3-е изд., перераб. и расширен. Т. IV. Кн. 1. М.: Наука, 1982. 623 с.
15. Sommelet P.H. Gibbs energies, entropies and heats of formation from drop calorimetry: the silver lead system. M.S. Thesis. Berkley University, 1965. 44 p.

*Статья поступила в редакцию 19 июня 2023 г.,
после доработки — 29 июня 2023 г.,
принята к публикации 17 августа 2023 г.*